ÜBER DIE OXYDATION

DES

DIMETHYL-

RESPECTIVE

DIÆTHYLHYDROTOLUCHINONS

UND

EINIGE DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RODOLPHE BERNARD

AUS ROPPENTZWEILER (ELSASS).

BASEL, 1897

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

ÜBER DIE OXYDATION

DES

DIMETHYL-

RESPECTIVE

DIÆTHYLHYDROTOLUCHINONS

UND

EINIGE DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RODOLPHE BERNARD

AUS ROPPENTZWEILER (ELSASS).

AGAD. UNIV. BAT. BIBL.

BASEL, 1897

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN STETER DANKBARKEIT

GEWIDMET.

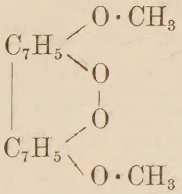
Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. *R. Nietzki* und seinem Assistenten Herrn Dr. *Anselm,* für den bewährten Rat, sowie für die stetige Hilfe, die sie mir während der Ausführung dieser Arbeit zu teil werden liessen, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0116

Einleitung.

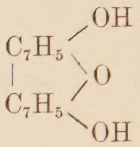
Im Jahre 1878 hat *A. W. Hofmann* (Bericht XI, 335), aus dem Dimethyläther des Pyrogallols durch Oxydation Cedriret erhalten, von welchem Körper *Liebermann* schon nachgewiesen hat, dass er ein Derivat des Diphenyls ist. Im selben Jahre hat *R. Nietzki* in seiner Abhandlung: „Ueber einige Derivate des Hydrotoluchinons" (Ber. XI, p. 1278, und Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 215, p. 161 u. f.) eine ähnliche Condensation bei der Oxydation von Dimethylhydrotoluchinon beobachtet. Er erhielt einen Körper, den er zufolge seiner Entstehung und seiner Eigenschaften als ein Dimethyldioxyditolylchinon von folgender Constitution



auffassen musste.

Durch Reduktionsmittel wird das Chinon leicht in das entsprechende Hydrochinon verwandelt.

Durch Erhitzen des Dimethyltetroxyditolyl mit conc. HCl unter Druck erhielt *Nietzki* einen Körper, aus dem die beiden CH_3 Gruppen eliminiert waren. Zu gleicher Zeit ergab die Analyse, dass noch ein Wassermolekel ausgetreten war und ein inneres Anhydrid des Tetraoxyditolyls vorlag, dem wahrscheinlich folgende Formel



zukommt.

K. Brunner hat in seiner Arbeit „Ueber Hydrochinon und Chinon des Ditolyls (W. Monatsschrift, Bd. XCVIII, Abteil. II B) versucht, das von *Nietzki* beschriebene Anhydrid des Tetraoxyditolyls direkt aus dem Hydrotoluchinon durch Oxydation und gleichzeitige Anwendung eines wasserentziehenden Mittels darzustellen.

Bei einer derartigen Oxydation erhielt *Brunner* einen Körper, der bei der Reduktion Tetraoxyditolyl lieferte. Ein mit diesem Produkt identischer Körper entsteht: einmal bei schwacher Oxydation des Tetraoxyditolyls, zweitens beim Vermischen molecularer Lösungen von Ditolyldichinon und Tetraoxyditolyl.

Hieraus schloss *Brunner*, dass die bei der Oxydation von Hydrotoluchinon erhaltenen Krystalle das Chinhydron des Tetraoxyditolyls sein mussten.

Wenn auch *Brunner* auf diesem Wege nicht zu dem gewünschten, von *Nietzki* aufgefundenen Anhydrid des Tetraoxyditolyls gelangte, so konnte er aus seinen Resultaten doch den Schluss ziehen, dass das Tetraoxyditolyl, das den Nietzkischen Derivaten des Hydrotoluchinons zu Grunde liegt, identisch sein muss mit dem von ihm gefundenen.

Da nach den heutigen Anschauungen über die Natur und Constitution der Chinone, die von den genannten Forschern beschriebenen Körper unter einem andern Gesichtspunkte erscheinen, und auf jeden Fall die Bindung der beiden O-Atome unter sich kaum noch für richtig gelten wird, veranlasste mich Professor *Nietzki*, das Hydrotoluchinon nochmals zum Gegenstand einer nähern Untersuchung zu nehmen.

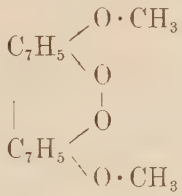
Die Arbeit zerfällt in zwei Hauptteile:

I. Oxydation des Dimethylhydrotoluchinons und einige Derivate der Oxydationsprodukte.

II. Derivate des Dimethyl- resp. Diaethylhydrotuluchinons.

I. Oxydation von Dimethylhydrotoluchinon.

Oxydiert man das Dimethylhydrotoluchinon nach den Angaben von *Nietzki*, so erhält man leicht das von ihm beschriebene Dimethyldioxyditolylchinon



Als Chinonderivat muss der Körper mit Hydroxylamin Oxime bilden. Die Versuche und Analysen haben dieses bestätigt.

Erhitzt man: 7 gr Dimethylhydrotoluchinon mit 2 gr salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, so lösen sich alsbald die violetten Krystalle zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher sich braune, bronzeglänzende Krystalle ausscheiden. Nach einstündigem Sieden vermehrt sich die ausgeschiedene Krystallmasse nicht mehr. Die Reaktion wurde deshalb unterbrochen und die Krystalle durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt.

Dieselben sind in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich und lassen sich nur aus viel siedendem Alkohol oder Amylalkohol umkrystallisieren. Aus ersterem erhält man das Oxim in goldglänzenden Schuppen; doch hat die Analyse gezeigt, dass auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren das Oxim nicht ganz rein zu erhalten ist. Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Braunwerden bei einer Temperatur von 235 bis 240 ° C.

I. 0,1236 gr Substanz gaben 0,0725 gr H_2O und 0,307 gr CO_2.

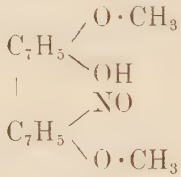
II. 0,223 gr Substanz lieferten bei 16° C. und 735 mm Barometerstand 10,6 cm³ Stickstoff.

III. 0,147 gr Substanz gaben 0,088 gr H_2O und 0,3685 gr CO_2.

IV. 0,1516 gr Substanz lieferten bei 12° C. und 745,5 mm Barometerstand 7,6 cm³ Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:			
für $C_{16}H_{17}NO_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 66,9 %	67,74	—	68,3	— %
H = 5,92 %	6,43	—	6,6	— %
N = 4,9 %	—	5,44	—	5,54 %

Aus den gefundenen Zahlen ist zu ersehen, dass zweifellos ein Monoxim des Dimethylhydrotoluchinons vorliegt, dessen Constitution die folgende wäre:



Ein derartiger Körper muss ein Acetylderivat liefern. Letzteres wurde dargestellt in der Hoffnung, dass dasselbe leichter rein zu erhalten sei.

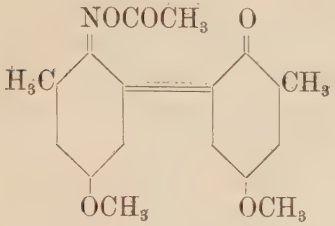
1 gr Oxim wurde während einer Stunde mit 5 gr Essigsäureanhydrid in gelindem Sieden erhalten. Die zuerst gelbbraune Flüssigkeit wird rotbraun, und beim Erkalten scheiden sich dunkelrote feine Krystallnadeln ab, die aus Essigäther leicht umkrystallisiert werden können, und bei 200—203° schmelzen.

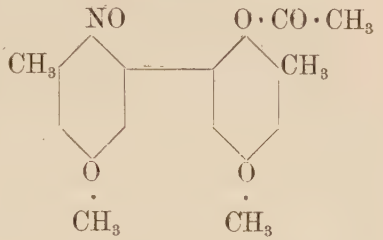
I. 0,1480 gr Substanz gaben 0,080 gr H_2O und 0,355 gr CO_2,

II. 0,2041 gr Substanz gaben bei 25° C. und 742 mm Barometerstand 8,2 cm³ Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5$	Gefunden:
C = 65,65 %	65,4 %
H = 5,77 %	6,00 %
N = 4,25 %	4,5 %

Diesem Körper kommt also eine der beiden nachstehenden Constitutionsformeln zu:





Das Oxim löst sich leicht in kalter, verdünnter Natronlauge, aus welcher Lösung nach längerem Stehen das Natriumsalz in gelben, filzigen Nadeln krystallisiert. Aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes fällt HCl das Oxim, das aus Alkohol krystallisiert, wieder in den charakteristischen goldgelben Schuppen erhalten wird.

Zum Beweis, dass das Oxim durch Auflösen in Natronlauge nicht verändert wird, habe ich das aus dem Natriumsalz wiedergewonnene Produkt in das Acetylderivat übergeführt. Dieses krystallisiert aus Essigäther in den oben beschriebenen roten Nädelchen vom Schmelzpunkt 200—203°.

Die Elementaranalyse entsprach der Formel:

$C_{18}H_{19}NO_5$,

I. 0,3820 gr Substanz gaben 0,2051 gr H_2O und 0,9243 CO_2,

II. 0,122 gr Substanz gaben bei 21° C. und 738 mm Barometerstand 4,3 cm^3 N.

III. 0,2175 gr Substanz gaben 0,1153 gr H_2O und 0,5213 gr CO_2.

IV. 0,1549 gr Substanz lieferten bei 16° C. und 738 mm Barometerstand 6 cm^3 Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{18}H_{19}NO_5$	I.	II.	III.	IV.
C = 65,65 %	65,99	—	65,38	— %
H = 5,77 %	5,95	—	5,89	— %
N = 4,25 %	—	3,98	—	4,45 %

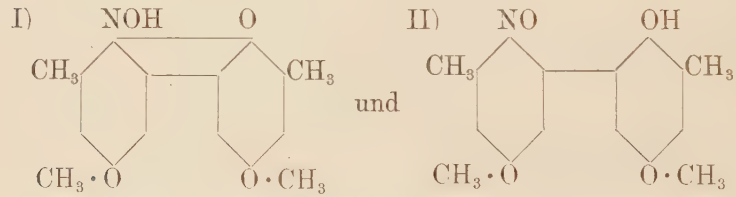
Der Versuch, aus dem beschriebenen Monoxim ein Dioxim darzustellen, misslang.

3 gr Monoxim wurden in 200 cm^3 Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung 1 gr salzsaures Hydroxylamin und 1 gr entwässertes Natriumacetat gegeben. Nach zweistündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen. Beim Erkalten krystallisierten die bekannten braunen, bronzeglänzenden Blättchen aus. Die Analyse und die Eigenschaften des daraus dargestellten Acetylproduktes haben gezeigt, dass keine Einwirkung stattgefunden, und dass aus der alkoholischen Lösung das unveränderte Monoxim wieder auskrystallisierte.

0,1315 gr des Acetylproduktes lieferten bei 22° C. und 735 mm Barometerstand 5,4 cm^3 Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5$	Gefunden:
$N = 4{,}25\ \%$	$4{,}66\ \%$

Für die Constitution des Oxims sind zwei Constitutionsformeln zulässig:



Die erstere ist die jetzt allgemein angenommene Constitutionsformel der Chinonoxime, die zweite würde der tautomeren Nitroformel entsprechen, welche hier in der That den leichten Uebergang in den Nitrokörper besser zu erklären imstande ist. Die Stellung der Acetylgruppe in dem Acetylderivat konnte leider nicht festgestellt werden, sie würde sonst zwischen beiden Formeln entscheiden.

Wo in der angenommenen Formel die CH_3 Gruppen stehen, muss vorläufig unentschieden bleiben.

Einwirkung von concentrierter Salpetersäure auf das Oxim des Dimethyldioxyditolylchinons.

6 gr mit wenig Alkohol angefeuchteten Oxims wurden in 30 cm^3 Salpetersäure (sp. G. 1,3) eingetragen und alsdann auf dem Wasserbade erwärmt: alsbald geht alles unter Entwicklung roter Dämpfe von salpetriger Säure in Lösung. Auf Zusatz von Wasser zu der intensiv rot gefärbten Flüssigkeit scheidet sich ein roter Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert, in schönen, roten Nadeln erhalten wird, die unter dem Mikroskop als rhombische Krystalle erscheinen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ergab die Elementaranalyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C =	—	61,61	—	61,48 %
H =	—	5,066	—	4,52 %
N =	5,17	—	5,29	— %

Denn:

I. 0,094 gr Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 730 mm und 18° C. 4,3 cm^3 N.

II. 0,2037 gr Substanz gaben 0,0929 gr H_2O und 0,4603 gr CO_2.

III. 0,332 gr Substanz lieferten bei 23° C. und einem Barometerstand von 370 mm 15,8 cm^3 Stickstoff.

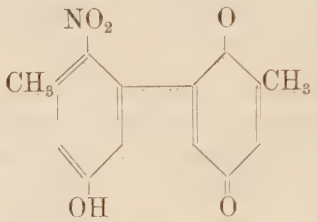
IV. 0,1877 gr Substanz gaben 0,0763 gr H_2O und 0,423 gr CO_2.

Diesen Zahlen zufolge wären bei der Einwirkung von HNO_3 auf das Oxim die beiden Acetylgruppen hinweg-oxydiert und zugleich die Nitrosogruppe zur Nitrogruppe oxydiert worden.

Einem solchen Körper $C_{14}H_{11}NO_5$ berechnen sich:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 61,54 %	61,61	61,48 %
H = 4,2 %	5,066	4,52 %
N = 5,13 %	5,29	5,17 %

Diesem Körper käme die folgende Constitution zu:



Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet der Körper ein gut krystallisierbares Acetylprodukt.

2 gr Nitrooxyditolylchinon werden mit 8 gr Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt.

Die gelbrote Flüssigkeit nimmt nach und nach eine hellgelbe Farbe an. Auf Eis gegossen, scheidet sich ein gelber Körper aus.

Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man das Acetylprodukt in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 143° C.

Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{16}H_{13}NO_6$ stimmende Resultate.

I. 0,2257 gr Substanz gaben 0,0905 gr H_2O und 0,4897 gr CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_6$	Gefunden:
C = 60,95 %	60,26 %
H = 4,12 %	4,45 %
N = 4,44 %	—

Es lag nun die Idee nahe, zu sehen, ob bei der Oxydation des von *Nietzki* beschriebenen Dimethyldioxyditolylchinon mit HNO_3 ebenfalls die beiden CH_3-Gruppen aboxydiert würden, und man auf diese Weise zu dem von *Brunner* erhaltenen Ditolyldichinon gelangen würde.

Der Versuch hat die Annahme bestätigt.

Erhitzt man in einem Kolben 10 gr Dimethyldioxyditolylchinon mit 100 gr Wasser zum Sieden, trägt alsdann unter gutem Rühren 15 gr Salpetersäure langsam ein, so tritt sofort der Geruch nach Formaldehyd auf und die violettschwarzen Krystalle gehen in einen hellgelben

Körper über. Nach dem Erkalten wurde der gelbe Körper abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Essigäther umkrystallisiert. Man erhält so sehr gut ausgebildete, gelbe, glänzende, prismatische Krystalle, die bei 163° schmelzen und sich dabei zersetzen.

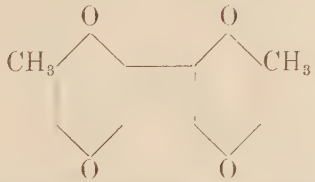
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab für die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ stimmende Resultate.

I. 0,2500 gr Substanz gaben 0,0905 gr H_2O und 0,640 gr CO_2.

II. 0,2026 gr Substanz gaben 0,0795 gr H_2O und 0,513 gr CO_2.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{14}H_{10}O_4$	I.	II.
C = 69,42 %	69,80	69,10 %
H = 4,13 %	4,022	4,36 %

Der Körper zeigt alle von *Brunner* angegebenen Eigenschaften. Durch Reduktion wird er leicht in das entsprechende Hydrochinon verwandelt, zeigt also den Charakter eines wahren Chinons, dem zufolge seiner Entstehung folgende Constitutionsformel zukommt:



Das geeignetste Reduktionsmittel ist wässeriges Schwefelammonium.

Trägt man das Chinonin in 10 Teile seines Gewichtes Schwefelammonium ein, so findet die Reduktion momentan unter starker Wärmeentwicklung statt.

Die Reaktionswärme ist dabei so stark, dass es nötig ist, mit Wasser zu kühlen. Nachdem alles Chinon eingetragen, verdünnt man mit H_2O und säuert mit verdünnter HCl an, filtriert und kocht den Niederschlag mit Wasser aus.

Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das Hydro-

chinon in grossen, schwach gelbgefärbten, harten Krystallkörnern aus.

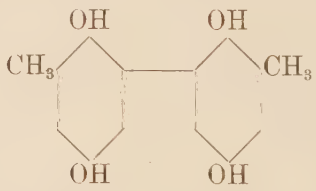
In kaltem H_2O sind die Krystalle schwer, in heissem leicht löslich; die heisse Lösung oxydiert sich leicht an der Luft. In Benzol-Toluol ist die Substanz so gut wie unlöslich.

Alkohol und Aceton lösen das Hydrochinon leicht, und es ist schwer, aus diesen Lösungsmitteln dasselbe krystallisiert zu erhalten. Aus Aether, in welchem sich das Hydrochinon leicht löst, krystallisiert es beim Verdunsten desselben in feinen, seidenglänzenden Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt der Substanz wurde bei 203 ° C. gefunden. Sie scheint sich bei dieser Temperatur unter Braunfärbung zu zersetzen.

Sein Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des daraus dargestellten Acetylproduktes stimmen genau mit den Angaben von *Brunner* überein, der diesen Körper durch Reduktion des Chinhydrons erhalten hat.

Der Körper muss als Tetraoxyditolyl aufgefasst werden, von folgender Constitution:



Zur Darstellung des Tetracetylproduktes wurden zwei Gramm Tetraoxyditolyl zwei Stunden lang mit 10 gr Eisessig und 10 gr Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Der sich zuerst ölig ausscheidende Körper wird alsbald fest. Er wird dann filtriert, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Leichter krystallisiert das Acetylprodukt aus siedendem Alkohol, aus welchem es sich in feinen, verfilzten, weissen Nadeln ausscheidet, die den von *Brunner* angegebenen Schmelzpunkt 135 ° C. haben.

Zu dem oben beschriebenen Ditolyldichinon gelangt man direkt, vom Dimethylhydrotoluchinon ausgehend, wenn man die von *Nietzki* angegebenen Oxydationsbedingungen zur Darstellung von Dimethyldioxyditolylchinon etwas ändert, d. h. wenn man mit concentrierteren Lösungen arbeitet und stärker oxydiert.

Nach vielen Versuchen habe ich durch Einhalten folgender Bedingungen die günstigsten Resultate erhalten:

40 gr Dimethylhydrotoluchinon werden unter Kühlung in ein Gemisch von 200 gr H_2SO_4 und 500 gr Eisessig gelöst. Unter gutem Rühren lässt man hiezu eine Lösung von 75 gr Natriumbichromat in 100 gr Wasser langsam fliessen und trägt Sorge, dass die Temperatur nicht über 30—35° C. steigt. Die Lösung färbt sich sofort gelbbraun unter Entwicklung von Formaldehyd, der seine Entstehung der Oxydation der vier CH_3 Gruppen verdankt. Man überlässt während einer Stunde das Ganze sich selbst. Die Temperatur steigt auf 50° C. Alsdann trägt man abermals eine gekühlte Lösung von 75 gr Natriumbichromat in 100 gr Wasser ein. Die Temperatur soll dabei 50° nicht übersteigen. Nach drei- bis vierstündiger Einwirkung wird das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Ditolyldichinon als gelber Körper auf der Oberfläche sammelt und durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt wird. Nach dem Trocknen wird das Produkt aus Essigäther umkrystallisiert. Man erhält so glänzende, prismatische Nadeln, die bei 163° sich unter Schmelzen zersetzen und auch sonst sich in jeglicher Beziehung identisch erweisen mit dem oben beschriebenen Oxydationsprodukt.

Concentrierte Salpetersäure wirkt auf Dimethyl- und Diaethylhydrotoluchinon in der Kälte substituierend ein, und zwar haben die Versuche gezeigt, dass die Methylgruppen nicht angegriffen werden, und dass man nur eine Nitrogruppe einführen kann.

Mononitrodimethyltoluhydrochinon und Derivate desselben.

Dieser Körper wird leicht erhalten, wenn man eine Lösung von Dimethylhydrotoluchinon in Eisessig mit der berechneten Menge conc. Salpetersäure versetzt und Sorge trägt, dass die Temperatur bei der Nitrierung nicht über 15° steigt.

Zur Ausführung habe ich 15 gr Hydrotoluchinondimethyläther in 50 gr Eisessig gelöst und unter gutem Rühren allmählich eine Mischung von 8 gr HNO_3 (sp. G. 1.4) und 10 gr Eisessig zufliessen lassen. Von aussen wird mit Eis und Wasser gekühlt, sodass die Temperatur nicht über 15° stieg während der Nitrierung.

Die Reaktion ist eine sehr heftige und momentane. Beim Einlaufenlassen der ersten cm^3 Salpetersäuremischung färbt sich die Lösung gelbbraun, geht dann in tiefbraun über und gesteht dann, wenn fast alle Säure eingetragen ist, plötzlich zu einem gelben Krystallbrei. Nach einer Stunde verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, saugt den Nitrokörper ab, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet und krystallisiert ihn aus Alkohol neu, worin er ziemlich leicht löslich ist und sich beim Erkalten in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 120° C. ausscheidet.

Dieser Nitrokörper ist in Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig. Auch Aether löst bei Zimmertemperatur genügend auf.

Die Elementaranalyse hat gezeigt, dass ein Mononitrodimethylhydrotoluchinon vorlag.

I. 0,1879 gr Substanz gaben 0,106 gr H_2O und 0,378 gr CO_2.

II. 0,19125 gr Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 743,5 mm und 15° C. 13 cm^2 N.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_4$	Gefunden: I.	II.
C = 54,82 %	54,817	— %
H = 5,58 %	6,3	— %
N = 7,10 %	—	7,5 %

Einen mit dem oben beschriebenen Mononitroprodukt identischen Körper erhält man, wenn man Dimethylhydrotoluchinon in stark saurer Lösung mit überschüssigem Nitrit versetzt.

Zur Ausführung wurden in einem Becherglase 150 gr conc. HCl, 150 gr Eis und 25 gr Dimethylhydrotoluchinon gemischt, und zu dieser Mischung wurden langsam unter Rühren 80 gr Natriumnitrit gegeben. Bald erstarren die auf der Oberfläche schwimmenden Oeltropfen zu einem braunen Krystallbrei, der nach und nach eine gelbe Farbe annimmt. Man verdünnt alsdann mit Wasser, filtriert und krystallisiert aus siedendem Alkohol um. Die sich ausscheidenden Krystalle, die bei 120° C. schmelzen, sind in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen Nitrodimethylhydrotoluchinon.

Der Versuch, das Dimethylhydrotoluchinon in ein Dinitroprodukt überzuführen, misslang. Es ist dies um so auffälliger, als *Nietzki* bei der Nitrierung von Diaethylhydrochinon mit Leichtigkeit zwei isomere Dinitroprodukte und selbst ein Trinitroprodukt erhalten hat. Ein Mononitroderivat konnte man nur erhalten, wenn man mit verhältnismässig verdünnter Salpetersäure (sp. Gew. 1,25) arbeitete (Ber. XII, 38).

Experimentell wurde genau so verfahren, wie bei der Mononitroverbindung angegeben, nur dass die doppelte Menge HNO_3 angewandt wurde. Die Erscheinungen waren dieselben.

15 gr Dimethylhydrotoluchinon wurden in 50 gr Eisessig gelöst und zu dieser Lösung wurden langsam 16 gr HNO_3 (sp. Gew. 1,4), vermischt mit 20 gr Eisessig, gegeben. Schon nachdem die halbe Menge dieser Mischsäure eingetragen war, erstarrte das Ganze zu einem gelben Krystallbrei. Um

die Dinitrifikation zu vervollständigen, wurde das Ganze in zwei Teile geteilt.

Der erste Teil wurde bei Zimmertemperatur während 24 Stunden sich selbst überlassen, dann mit Wasser verdünnt, filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert, während die zweite Portion auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt wurde.

Hierbei löste sich alles auf und es entwickelten sich rote Dämpfe von salpetriger Säure.

Nach dem Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die filtriert, gewaschen, und ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

In beiden Fällen wurden Produkte erhalten, die genau bei 120° schmelzen und mit dem schon beschriebenen Mononitroderivat identisch waren. Die Ausbeute beim zweiten Teile war eine viel geringere.

Das zweite Molekel HNO_3 hat hier offenbar nur oxydierend gewirkt.

Der Versuch, vielleicht ein Dinitroderivat zu erhalten, wenn man den Körper in conc. Schwefelsäurelösung nitrierte, führte zu der Beobachtung, dass das Dimethylhydrotoluchinon beim Eintragen in die fünffache Menge von H_2SO_4 (66° B.), plötzlich unter Temperaturerhöhung zu einem Krystallbrei einer Monosulfosäure erstarrt, die weiter unten beschrieben wird.

Mononitrodiaethylhydrotoluchinon.

Die bei der Nitrierung des Dimethylproduktes gemachten Erfahrungen bestätigen sich genau beim Diaethylprodukt.

Auch da konnte ich nur ein Mononitroprodukt erhalten und die Nitrifikation verläuft unter denselben beim Nitrieren von Dimethylhydrotoluchinon beobachteten Erscheinungen.

Der Nitrodiaethylkörper ist in Alkohol schwerer löslich als das entsprechende Methylprodukt; er krystallisiert daraus in gut ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 110 bis 112° C.

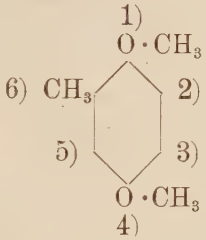
Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmte auf Mononitrodiaethylhydrotoluchinon.

0,237 gr Substanz gaben bei 22° C. und 754 mm Barometerstand 13 cm³ Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_4$	Gefunden:
N = 6,22 %	N = 6,31 %

Im Dimethylhydrotoluchinon sind in Bezug zum Methanrest drei verschiedene Benzolwasserstoffe durch die Nitrogruppe ersetzbar.

Aus der Constitutionsformel



ist ersichtlich, dass dies die Stellen 2, 3 und 5 sind.

Die Nitrogruppe kann also in meta, para oder ortho Stellung zum Methanrest treten.

Tritt die NO_2-Gruppe in die Metastellung, so muss bei der alkalischen Reduktion mit Zinkstaub und bei der Umlagerung der dabei entstehenden Hydrazoverbindung ein Benzidinderivat resultieren, da der der Nitrogruppe entsprechende para Benzolwasserstoff nicht besetzt ist.

Der Versuch hat gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, und dass ein Diphenylaminderivat entsteht, d. h., dass eine sogenannte Semidinumlagerung stattfindet. Diese interessante Umlagerung wurde gleichzeitig von verschiedenen Forschern beobachtet und nachgewiesen. (*Jacobson* und *Fischer*, Ber. XXV, 293), (*Witt* und *Schmidt*, Ber. XXV, 1013), (*E. Täuber*, Ber. XXV, 1019).

Zur Reduktion wurden 12 gr Nitrodimethylhydrotoluchinon in 80 cm³ Alkohol gelöst, zu welcher Lösung alsdann sofort die Hälfte einer Mischung von 15 gr Natronlauge (40° B.) und 15 cm³ Alkohol gegeben wurde: das

Ganze erwärmt man nun auf 70—75° und trägt dann langsam 20 gr Zinkstaub (85%) ein.

Die Reaktion ist eine sehr heftige und man muss deshalb beim Eintragen des Zinkstaubes sehr vorsichtig sein. Die zweite Portion der alkoholischen Natronlauge wird in gleichen Intervallen mit dem Zinkstaub zugegeben. Beim Eintragen der letzten Portionen Zinkstaub entfärbt sich plötzlich die gelbe Flüssigkeit: die Reaktion hört auf und die Temperatur beginnt zu fallen.

Man filtriert nun so rasch als möglich in eiskaltes Wasser, um eine Oxydation zu vermeiden.

Es scheidet sich ein etwas schmieriger, schwach gelbgefärbter Niederschlag aus, der aber alsbald erstarrt. Er wird durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt und so lange mit H_2O ausgewaschen, bis im Waschwasser keine NaOH mehr nachzuweisen ist.

Das Reduktionsprodukt ist äusserst leicht oxydierbar, und es gelang mir nicht, den Hydrazokörper rein zu erhalten, da er in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich ist und nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Die Reindarstellung gelang mit der homologen, weiter unten beschriebenen Verbindung des Diaethylderivats.

Umlagerung des Hydrazokörpers.

Wird das Hydrazoprodukt mit verdünnter HCl (1 : 2) erwärmt, so löst es sich langsam auf, und aus der heissen, dunkelgefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein graues Krystallpulver aus. Beim Versuch, dasselbe aus kochendem Wasser umzukrystallisieren, zeigte sich, dass dies nicht möglich ist, denn das Ganze verschmierte sich, und aus der filtrierten, klaren Lösung krystallisierte so viel wie nichts heraus. Dieses Verhalten wurde dadurch aufgeklärt, da ein salzsaures Salz vorlag, das beim Kochen mit Wasser die Salzsäure abspaltete. Krystallisiert man aber das erhaltene Krystallpulver aus verdünnter HCl unter

Zusatz von wenig Tierkohle, so erhält man das salzsaure Salz leicht in Gestalt von farblosen Blättchen.

Aus der Lösung fällt Natronlauge die freie Base. Diese aus Alkohol umkrystallisiert, bildet kleine, sich an der Luft leicht oxydierende Schuppen vom Schmelzpunkt 111—113° C.

Zur Analyse wurde das beständigere salzsaure Salz verwendet.

I. Chlorbestimmung.

0,1362 gr Substanz gaben 0,0525 gr AgCl
= 9,56 % Cl.

II. Stickstoffbestimmung.

0,122 gr Substanz lieferten bei einer Temperatur von 20° C. und einem Barometerstand von 728 mm 8,3 cm^3 Stickstoff.

III. C und H Bestimmung.

a) 0,129 gr Substanz gaben 0,091 gr H_2O und 0,2745 gr CO_2
= 58,8 % C und 7,83 % H.

b) 0,133 gr Substanz gaben 0,088 gr H_2O und 0,2845 gr CO_2
= 58,34 % C und 7.36 % H.

Die gefundenen Zahlen entsprechen einem Körper von der Bruttoformel $C_{18}O_4H_{27}N_2HCl$.

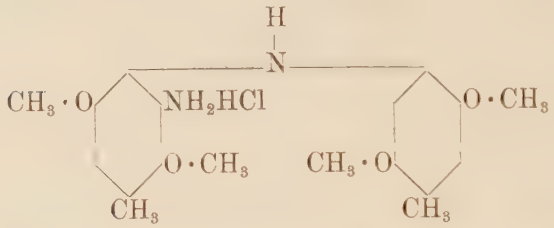
Für einen solchen Körper berechnen sich:

Berechnet für $C_{18}O_4H_{27}N_2HCl$	Gefunden: *a)*	*b)*
C = 58,14 %	58,8	58,34 %
H = 7,5 %	7,83	7,36 %
N = 7,5 %	7,61 %	
Cl = 9.82 %	9,56 %	

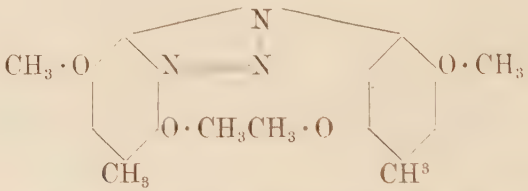
Dass kein Benzidinderivat vorlag, sondern ein Diphenylaminprodukt, ergiebt sich aus den Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers. Eine kalte, salzsaure Lösung desselben nimmt nur ein Molekel Natriumnitrit auf. Die Flüssigkeit färbt sich dabei blau, hat aber nicht mehr die Fähigkeit, sich mit Naphtolen und Naphtolsulfosäuren zu kuppeln.

Beim Stehen verwandelt sich die blaue in eine gelbe Farbe und aus der Flüssigkeit scheidet sich ein schwach braun gefärbter Körper ab, der aus Alkohol in schönen sternförmigen Nadeln krystallisiert.

Die Constitutionsformel ist die folgende:



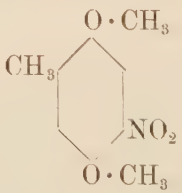
Dieser Körper giebt bei der Behandlung mit Natriumnitrit ein Azimid von der Constitution



das sich nicht mehr mit Naphtolen etc. kuppeln lässt. Leider hatte ich nicht genügend Material, diesen Körper näher zu untersuchen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass beim Nitrieren von Dimethylhydrotoluchinon die Nitrogruppe nicht in die Meta- sondern in die Parastellung zur Methylgruppe tritt.

Dem Nitroprodukt kommt also folgende Constitution zu:



Wie oben erwähnt, gelang mir die Darstellung des Hydrazokörpers vom Dimethylhydrotoluchinon nicht.

Bessern Erfolg hatte ich mit dem homologen Diaethylprodukt.

Wird nämlich dieses unter denselben, beim Dimethylkörper angegebenen Bedingungen mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung bis zum Entfärben reduziert und alsdann die farblose Reduktionsflüssigkeit in Eiswasser filtriert, so scheidet sich ein schwach gelbgefärbter Körper aus, der, zweimal aus Benzol umkrystallisiert, in farblosen, bei 120—122° C. schmelzenden Nadeln erhalten wird.

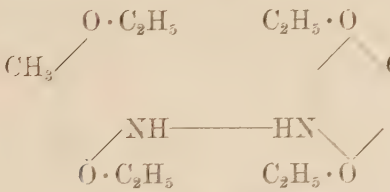
Die Elementaranalyse hat folgende Resultate ergeben:

I. 0,146 gr Substanz gaben 0,363 gr CO_2 und 0,112 gr H_2O = 67,81 % C und 8,52 % H.

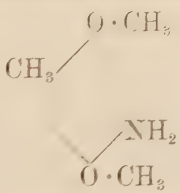
II. 0,222 gr Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 735 mm und 16° C. Temperatur 15,4 cm^3 Stickstoff.

Berechnet für $C_{22}H_{32}O_4N_2$	Gefunden:
C = 68,04 %	67,81 %
H = 8,25 %	8,52 %
N = 7,21 %	7,28 %

Diese Hydrazoverbindung hat folgende Strukturformel:



Amidodimethylhydrotoluchinon.



Dieser Körper entsteht durch saure Reduktion des entsprechenden Nitroderivates.

Zu seiner Darstellung benützt man als Reduktionsmittel am besten Zinnchlorür und conc. Salzsäure.

Zu einer siedendheissen Lösung von 50 gr Zinnchlorür und 150 gr conc. HCl werden langsam 20 gr Nitrodimethylhydrotoluchinon gefügt.

Die Reaktion ist eine sehr heftige und die Reduktion eine momentane. Gegen Ende der Reduktion ist es vorteilhaft, etwas metallisches Zinn zuzufügen, um das gebildete Zinnchlorid wieder zu Zinnchlorür zu reduzieren.

Nach beendigter Reaktion scheidet sich aus der farblosen Flüssigkeit beim Erkalten das Zinndoppelsalz des Amidoproduktes als weisse, gallertartige Masse aus, welcher Niederschlag filtriert, gewaschen mit HCl und alsdann in möglichst wenig Wasser gelöst wird. Aus der filtrierten, wässerigen Lösung scheidet man die freie Base unter Eiskühlung mit NaOH ab. Man filtriert ab, wäscht bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus und krystallisiert das Amidoderivat aus siedendem Alkohol um. Beim Erkalten erhält man weisse, glänzende Blättchen, die sich beim Trocknen leicht etwas röten, vom Schmelzpunkt 110° C.

0,1358 gr Substanz lieferten bei 739 mm Barometerstand und 4,5° C. 10,2 cm^3 N = 9 % Stickstoff.

Berechnet für $C_9H_{13}NO_2$	Gefunden:
N = 8,37 %	9 %

Dieser Amidokörper ist löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig. Mit Salzsäure bildet derselbe ein gut krystallisiertes salzsaures Salz.

Mit Natriumnitrit in saurer Lösung bildet er eine Diazoverbindung, die sich mit Naphtol und Naphtolsulfosäuren zu Azofarbstoffen vereinigt.

Monoacetylderivat von Amidodimethylhydrotoluchinon.

Das Monoacetylderivat bildet sich leicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

4 gr des Monamins wurden mit 10 gr Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt.

Alsdann wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Das Acetylprodukt scheidet sich sofort aus, und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, bei 161° C. schmelzende Nadeln dar.

0,15925 gr Substanz gaben 0,1115 gr H_2O und 0,368 gr CO_2.

Ferner resultierten aus 0,1902 gr Substanz bei 745,5 mm Barometerstand und 19° C. Temperatur 11,8 cm^3 Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_3$	Gefunden:
C = 63,16 %	63,02 %
H = 7,17 %	7,77 %
N = 6,69 %	7,05 %

Amidodiaethylhydrotoluchinon.

Die Reduktion wurde genau unter denselben Bedingungen wie bei dem Dimethylprodukt ausgeführt.

Dabei habe ich die Beobachtung gemacht, dass dieser Körper etwas schwieriger reduziert wird als das Methylprodukt. Man feuchtet daher mit Vorteil das Nitroprodukt vor der Reduktion mit wenig Alkohol an.

Das sich ausscheidende Zinndoppelsalz wird mit Natronlauge zersetzt, die freie Base filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Auf diese Weise erhält man weisse, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 118° C. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1665 gr Substanz lieferten bei 751 mm Druck und 20° C. 11,2 cm^3 Stickstoff = 7,7 %.

Berechnet für $C_{11}H_{17}NO_2$	Gefunden:
N = 7,17 %	7,7 %

Im allgemeinen zeigt das Diaethylprodukt dieselben Eigenschaften wie das Dimethylprodukt, die wir oben bereits beschrieben haben.

Monoacetyldiaethylhydrotoluchinon.

4 gr des Monamins wurden mit 10 cm^3 Eisessig und 10 cm^3 Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Alsdann wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Acetylprodukt abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert; man erhält so das Produkt in farblosen, bei 141° C. schmelzenden Nadeln.

Bei einer N-Bestimmung lieferten:

0,135 gr Substanz bei 750 mm Luftdruck und 24° C. Temperatur 7,6 cm^3 Stickstoff = 6,27 %.

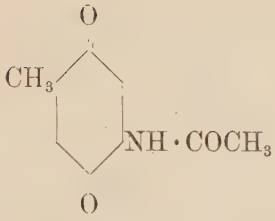
Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_3$	Gefunden:
N = 5,94 %	6,27 %

Acetamidotoluchinon.

Wie schon erwähnt, war es nicht möglich, in das Dimethylhydrotoluchinon zwei NO_2-Gruppen einzuführen. Um wenigstens Derivate eines Dinitrokörpers kennen zu lernen, habe ich versucht, in die oben beschriebenen Acetylprodukte noch eine Nitrogruppe einzuführen.

Die Versuche haben gezeigt, dass auch hier der Salpetersäure keine nitrierenden, sondern nur oxydierenden Eigenschaften zukamen. Es entstand ein Körper, der seinem Verhalten zufolge als Chinon aufgefasst werden musste. Derselbe krystallisiert in gelben, gut ausgebildeten Krystallen, die sich bei 165° C. zersetzen. Er ist fast unlöslich in H_2O, löst sich jedoch leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Essigäther. Durch Reduktionsmittel wird er leicht in eine farblose, wasserlösliche Verbindung übergeführt, aus welcher Oxydationsmittel wieder den ursprünglichen Körper fällen.

Diese Eigenschaften beweisen, dass ein Chinon vorliegt, dem zufolge seiner Entstehung folgende Formel zukommt:



Die Elementaranalyse hat folgende Zahlen ergeben:

I. 0,169 gr Substanz gaben 0,086 gr H_2O und 0,367 gr CO_2
= 59,23 % C 5,65 % H.

II. 0,133 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 752 mm und 23° C. Temperatur 9,4 cm^3 Stickstoff = 8,08 %.

Berechnet für $C_9H_9NO_3$	Gefunden:
C = 60,33 %	59,23 %
H = 5,02 %	5,65 %
N = 7,81 %	8,08 %

Das Chinon wurde auf folgendem Wege erhalten:

Zu einer Lösung von 8 gr Acetylprodukt in 30 gr Eisessig wurde eine Mischung von 4 gr HNO_3 (sp. Gew. 1,4) langsam zugegeben.

Die anfangs farblose Lösung wird allmählich immer dunkler und die Temperatur steigt langsam auf 35° C.

Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der Lösung gelbe Krystalle aus, die abgesaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wurden. Das zur Ueberführung in das Hydrochinon geeignetste Reduktionsmittel ist schweflige Säure.

Leitet man in Wasser, in dem das gelbe Chinon suspendiert ist, schweflige Säure ein, so lösen sich die gelben Krystalle langsam unter Erwärmung zu einer klaren Flüssigkeit. Durch Ausschütteln mit Aether kann man das Hydrochinon leicht rein darstellen. Es krystallisiert in gut ausgebildeten, weissen Krystallen.

Die wässerige Lösung des Hydrochinons färbt sich an der Luft rasch violett unter Ausscheidung dunkler Flocken.

Oxydationsmittel führen es, wie schon angegeben, wieder in das Chinon über. Weitere Versuche konnten aus Mangel an Material nicht angestellt werden.

Ein mit dem eben beschriebenen Chinon identischer Körper muss entstehen, wenn das Acetylprodukt des Amidodiaethylhydrotoluchinons mit Salpetersäure behandelt wird.

5 gr dieses Acetylkörpers wurden unter Einhaltung der beim Dimethylprodukt angegebenen Verhältnisse und unter denselben Bedingungen mit HNO_3 behandelt. Der resultierende Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen gelben Nadeln zersetzten sich bei 165°; sie liessen sich leicht mit SO_2 reduzieren, und auch die andern Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen des aus dem Monoacetyldimethylproduktes erhaltenen Chinons überein.

Um jeglichen Zweifel auszuschliessen, wurde der Körper analysiert und ich fand folgende Zahlen:

I. 0,2944 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 25° C. und einem Barometerstand von 742 mm 21,8 cm^3 Stickstoff = 7,81 %.

II. 0,204 gr Substanz lieferten bei 29° C. Temperatur und einem Luftdruck von 743 mm 15 cm^3 Stickstoff = 8,15 %.

III. 0,1663 gr Substanz ergaben 0.3610 gr CO_2 und 0,0766 gr H_2O
= 59,20 % C 5,117 % H.

Berechnet für $C_9H_9NO_3$	Gefunden: I.	II.	III.
C = 60,33 %	—	—	59,20 %
H = 5,02 %	—	—	5,117 %
N = 7,81 %	7.81	8,15	— %

Condensationsprodukte mit Dinitrochlorbenzol 1 : 2 : 4 und Dinitrodichlorbenzol 1 : 2 : 4 : 5.

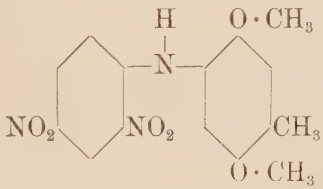
Die Versuche von *Clemm* (Ber. III, 126) und *Willgerodt* (Ber. IX, 981 und 1717 — Ber. X, 1689 — Ber. XI, 601) haben die grosse Beweglichkeit des Chloratoms im *Clemm*schen Dinitrochlorbenzol ($Cl \cdot NO_2 NO_2 1 \cdot 2 \cdot 4$) dargethan.

Leymann wurde dadurch veranlasst, die Einwirkung dieses Körpers auf Diamine zu untersuchen und erhielt dabei das Dinitrodiphenylamin. Seitdem sind eine Menge Condensationen mit Aminen gemacht worden.

Molekulare Mengen von Amidodimethylhydrotoluchinon und Dinitrochlorbenzol wirken in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat in der Siedehitze sofort aufeinander ein.

Aus der Lösung scheiden sich alsbald rotbraune Nadeln aus, die beim Umkrystallisieren aus Benzol eine schöne, dunkelrote Farbe annehmen und bei 175° schmelzen.

Die Analyse hat gezeigt, dass das entsprechende Diphenylaminprodukt von folgender Constitution



vorlag.

0,2055 gr Substanz lieferten bei 16,5° C. und 750 mm Barometerstand 22,4 cm^3 N.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_6$	Gefunden:
N = 12,61 %	12,71 %.

Das Condensationsprodukt ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Toluol, Eisessig, Essigäther.

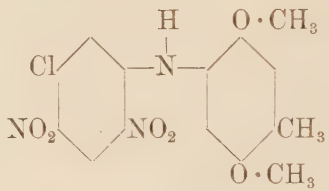
In conc. H_2SO_4 löst es sich in der Kälte mit braun-

roter Farbe. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung zuerst violettrot, dann dunkelblau.

Ein analoges Condensationsprodukt erhält man bei der Einwirkung molekularer Mengen Dinitrodichlorbenzol ($Cl \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot Cl$ $1 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 5$) mit Amidodimethylhydrotoluchinon.

Das Verfahren zur Darstellung ist analog dem beim Dinitrochlorbenzol angegebenen.

Aus siedendem Alkohol krystallisiert der Körper in braunroten Warzen, die bei 180° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Diesem Produkte kommt folgende Formel zu:



Eine Stickstoffbestimmung entsprach der Bruttoformel $C_{15}H_{14}N_3O_6Cl$.

0,18 gr Substanz gaben bei 15° C. und 736 mm Luftdruck 17,8 cm³ Stickstoff = 11,37 %.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3O_6Cl$	Gefunden:
N = 11,42 %	11,37 %

Die Eigenschaften dieses Condensationsproduktes sind denen des vorigen ganz ähnlich.

Beim Reduzieren beider Condensationskörper mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhält man gut krystallisierende, farblose Salze der betreffenden Amidokörper, die nicht weiter untersucht worden sind.

Eine merkwürdige Veränderung erleiden beide Körper bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 in der Wärme.

Um die Constitution der hierbei erhaltenen Oxydationsprodukte zu ermitteln, ist ein eingehenderes Studium nötig.

Erwärmt man 5 gr des Condensationsproduktes mit Dinitrochlorbenzol mit 100 gr H_2O und 10 cm³ HNO_3 (1,4), so treten alsbald rote Dämpfe von salpetriger Säure auf; die Flüssigkeit beginnt nach Formaldehyd zu riechen und

die Substanz geht langsam in Lösung. Nach ungefähr viertelstündigem Kochen scheiden sich ziegelrote Flocken aus.

Die Oxydation wurde alsdann unterbrochen, das Ganze abfiltriert und getrocknet.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigäther, und kann aus letzterem Lösungsmittel besonders schön krystallisiert erhalten werden.

Er stellt prachtvolle rote, glänzende Nadeln vor, die sich bei einer Temperatur von 186 189° C. zersetzen. Mit concentrierter H_2SO_4 versetzt, löst sich der Körper in der Kälte mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in Tiefblau übergeht.

Beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge geht ein Teil des Körpers mit violetter Farbe in Lösung. Beim Erwärmen tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein.

Die Elementaranalyse hat folgende Zahlen gegeben:

I. 0,2195 gr Substanz gaben 0,0606 gr H_2O und 0,4152 gr CO_2
= 51,64 % C 3,06 % H

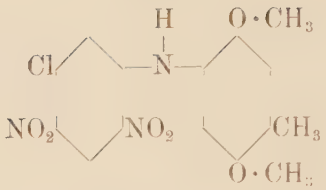
II. 0,1435 gr Substanz lieferten 0,042 gr H_2O und 0,270 gr CO_2
= 51,32 % C 3,25 % H

III. 0,2105 gr Substanz gaben bei 720 mm Barometerstand und bei 21° C. Temperatur 24 cm^3 Stickstoff = 12,5 %.

IV. 0,1411 gr gaben bei einem Luftdruck von 729 mm und bei 17° C. 14,8 cm^3 N = 11,9 %.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C =	51,64	51,32	—	— %
H =	3,06	3,25	—	— %
N =	—	—	12,5	11,9 %

Unter denselben Bedingungen erhält man ein Oxydationsprodukt aus dem Körper mit der folgenden Constitution:



Er unterscheidet sich kaum in den Eigenschaften von dem soeben beschriebenen Körper. Er schmilzt bei 198 bis 200° C.

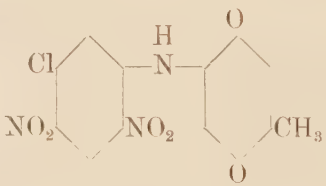
Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1084 gr Substanz lieferte 0,032 gr Wasser und 0,1824 gr CO_2
= 45,89 % C 3,28 % H

II. 0,1129 gr Substanz gaben bei 730 mm Druck und 19° C. Temperatur 11 cm^3 N = 10,97 %.

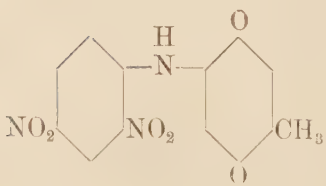
Nachdem bei der Behandlung von — „Dimethyldioxyditolylchinon, dem Monoxim dieses Körpers, und dem Acetylprodukt des Dimethyl- resp. Diaethylhydrotoluchinon mit Salpetersäure" gemachten Erfahrungen, müssten in diesem Falle die beiden Oxymethylgruppen im Toluchinonrest zu Chinon oxydiert, und Körper von folgender Constitution entstanden sein:

a)



respektive

b)



Für diese Körper berechnen sich:

a) Berechnet für $C_{13}N_3O_6ClH_8$ Gefunden:

C = 46,2 % 45,89 %
H = 2,3 % 3,28 %
N = 12,4 % 10,97 %

b)

$C_{13}N_3O_6H_9$	I.	II.
C = 51,4 %	51,64	51,32 %
H = 2,98 %	3,06	3,25 %
N = 13,8 %	12,5	11,9 %

Dimethylhydrotoluchinonmonosulfosäure.

Wie schon erwähnt, bildet sich beim Vermischen von Hydrotoluchinon mit der fünffachen Menge conc. H_2SO_4 eine Sulfosäure.

Zu diesem Zwecke wurden 10 gr Hydrotoluchinondimethylester mit 50 gr Schwefelsäuremonohydrat gemischt.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst olivengrün und gesteht dann plötzlich zu einem festen Krystallbrei. Die Temperatur steigt dabei auf 50° C.

Das Reaktionsgemisch wird dann auf Eis gegossen und man erhält eine schwach grün gefärbte Flüssigkeit, die nach längerem Stehen zu einem hellgrauen Krystallbrei erstarrt. der abgesaugt und nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert wird. Die so erhaltene Sulfosäure bildet feine. weisse. zerfliessliche Krystalle.

Zu ihrer weitern Charakteristik wurden das Natrium- und das Kaliumsalz dargestellt.

Das erstere krystallisiert aus Wasser in feinen, weissen, wasserfreien Nadeln. das Kalisalz in dicken. derben Krystallen.

Eine Schwefelbestimmung des Natriumsalzes hat folgende Zahlen ergeben:

0,202 gr Substanz gaben 0,19 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{11}NaSO_5$ Gefunden:

S = 12,5 % 12,8 %

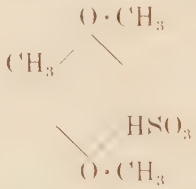
Für die Kaliumbestimmung wurden 0,1649 gr Substanz in einem Tiegel mit wenig H_2SO_4 angeraucht, und lieferten als Rückstand 0,0532 gr K_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_{11}KSO_5$	Gefunden:
K = 14,44 %	14,46 %

Beim Versuch, in diese Sulfosäure eine Nitrogruppe einzuführen, ergab das unerwartete Resultat, dass die Nitrogruppe den Sulfosäurerest eliminierte, und man gelangte auf diese Weise zu dem oben beschriebenen Mononitrodimethylhydrotoluchinon.

Hiermit war der Beweis geliefert, dass die Sulfogruppe in Parastellung zu der Methylgruppe steht.

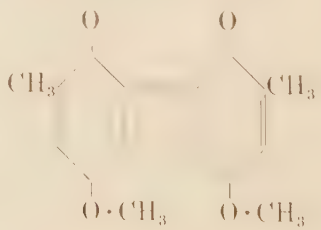
Die Sulfosäure hat demnach folgende Constitution:



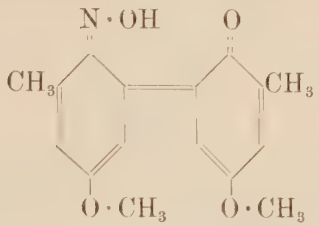
Beim Verschmelzen dieser Sulfosäure mit Kali bei einer Temperatur von über 250°, wird die Sulfogruppe abgespalten und es entsteht höchst wahrscheinlich ein Oxydimethylhydrotoluchinon, das nicht mehr in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen wurde.

Zusammenstellung der Resultate.

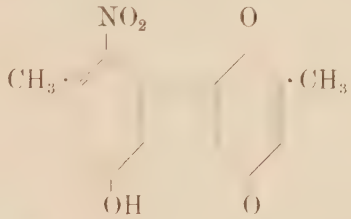
Bei der Oxydation von Dimethylhydrotoluchinon entsteht zunächst das von *Nietzki* beschriebene Dimethylhydroditolylchinon, dem nach der jetzt üblichen Schreibweise der Chinone folgende Constitution zukommt:



Dieser Körper bildet folgendes Monoxim:

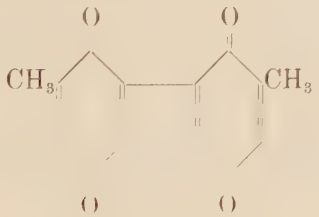


das beim Behandeln mit Salpetersäure einen Körper liefert, der durch folgende Formel zu erklären wäre:



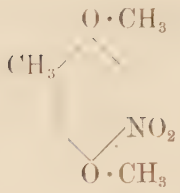
Sowohl das Monoxim, als auch das Oxydationsprodukt liefern gut krystallisierbare Acetylverbindungen.

Bei stärkerer Oxydation entsteht aus dem von *Nietzki* gefundenen Chinon, oder aus dem Dimethylhydrotoluchinon direkt ein Ditolyldichinon,

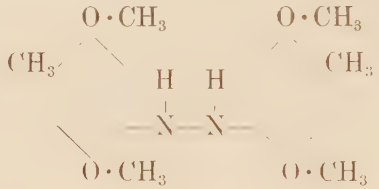


das durch Reduktion in das entsprechende Hydrochinon übergeht, welch letzteres wieder leicht in die Tetracetylverbindung übergeführt werden kann.

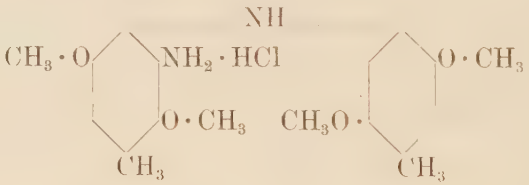
In das Dimethyl- resp. Diaethylhydrotoluchinon lässt sich leicht eine Nitrogruppe einführen, und zwar tritt dieselbe in die para-Stellung zum Methanrest.



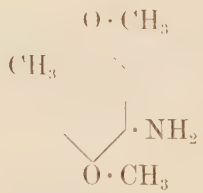
Bei alkalischer Reduktion dieses Nitrokörpers mit Zinkstaub erhält man zunächst einen Hydrazokörper von folgender Constitution:



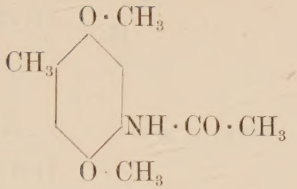
der sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in ein Diphenylderivat umlagert.



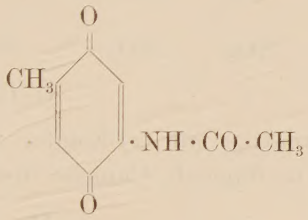
Wird der entsprechende Nitrokörper sauer reduziert (mit Zinnchlorür und Salzsäure), so resultiert das betreffende Amidoprodukt,



das beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid leicht in das Acetylderivat übergeht.

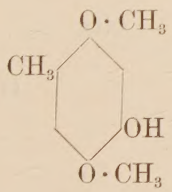


Sowohl auf dieses Acetylprodukt, als auch auf das entsprechende Diaethylderivat, wirkt Salpetersäure nur noch oxydierend, und es entsteht folgendes Chinon:

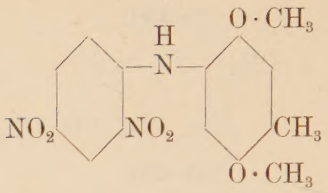


Concentrierte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur schon sulfurierend auf Dimethylhydrotoluchinon ein; die Sulfogruppe wird leicht durch den Salpetersäurerest ersetzt, und man gelangt auf diese Weise wieder zu dem beschriebenen Nitrodimethylhydrotoluchinon.

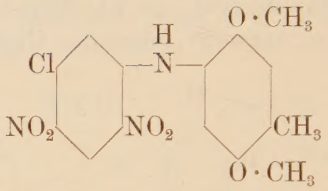
Beim Verschmelzen mit Kali wird die Sulfogruppe abgespalten, und es entsteht ein gut krystallisierbarer Körper, dem folgende Formel zukommen muss:



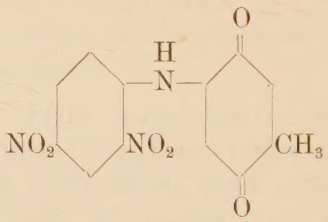
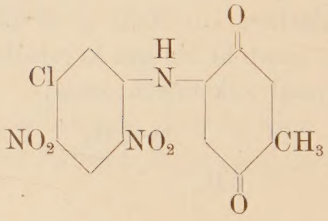
Bei der Condensation von Dinitrochlor- resp. Dinitrodichlorbenzol mit Amidodimethylhydrotoluchinon wurden folgende Diphenylaminprodukte erhalten:



respektive



die bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure höchst wahrscheinlich in folgende Chinone übergeführt werden:



respective